

Probleme

L'étude d'un cristal de plomb (Pb), l'aide des rayons X de longueur d'onde $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$, a donné une réflexion sur le plan (511) pour une incidence $\theta = 53,96^\circ$ (en degrés)

1) a) Calculer la distance réticulaire d_{511} . En déduire le paramètre de la maille cubique du plomb.

b) Quel est le mode de réseau de la maille du plomb, sachant que sa densité est de

11,343 ?

2) a) Représenter les plans de symétrie diagonaux de cette maille.

b) Représenter et donner les indices de Miller du plan réticulaire de densité atomique maximale.

c) En supposant que les atomes de plomb sont des sphères rigides de rayon $1,75 \text{ \AA}$,

calculer la compacité de la maille en utilisant la valeur du paramètre a , trouvée en

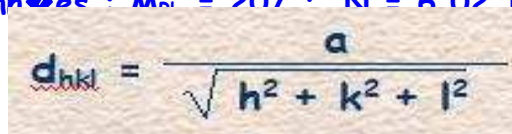
1-a). Conclure.

3) Prédire le type de site susceptible d'accueillir le carbone et l'hydrogène, de rayons

respectifs $0,77 \text{ \AA}$ et $0,37 \text{ \AA}$, dans le cas où le plomb pourrait former des alliages

d'insertion avec ces éléments.

Données : $M_{\text{Pb}} = 207$; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$


$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Extrait : Epreuve de Chimie Minérale PC2 Juin 2003

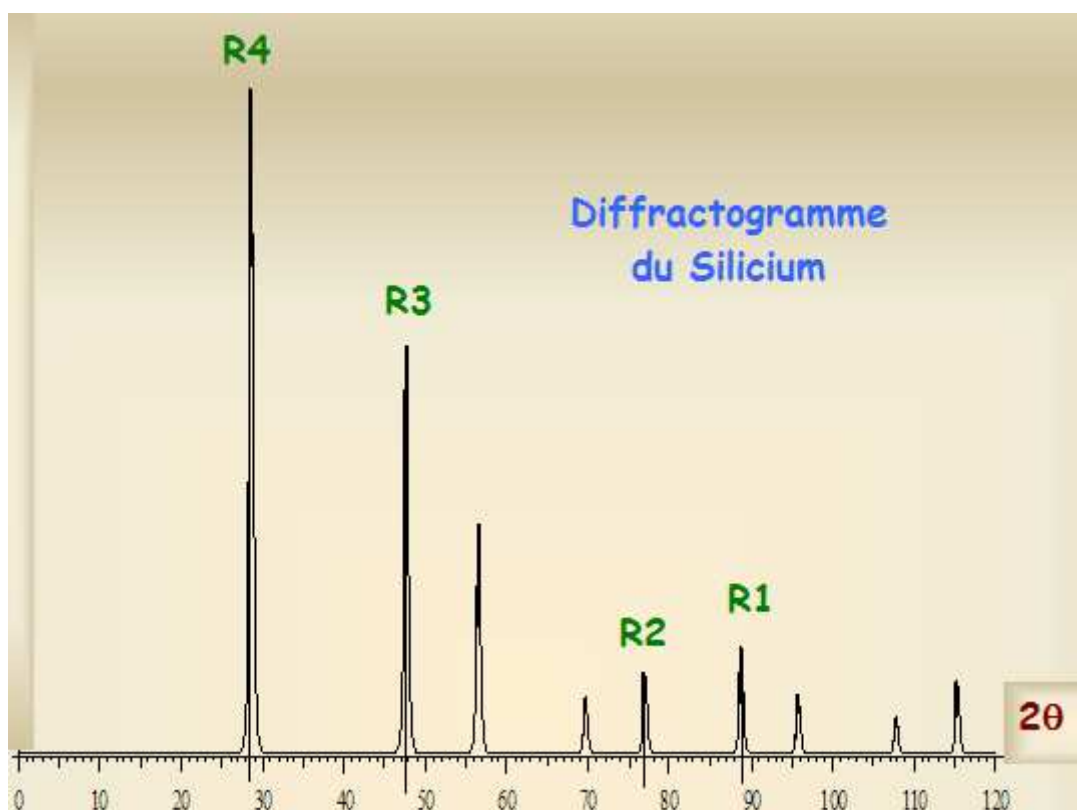
UNIVERSITE CADI AYYAD Faculté des Sciences- Semlalia Marrakech

Probleme

Le silicium cristallise dans le système cubique. Sa densité a pour valeur 2,38. L'analyse par diffraction des rayons X, de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, d'un échantillon de cet élément a permis d'obtenir le diffractogramme ci-dessous (les angles de diffraction sont donnés en 2θ).

- 1) a) Calculer les distances réticulaires relatives aux raies R1 et R3.
 b) Sachant que la raie R2 correspond à la diffraction des plans réticulaires de la famille d'indices de Miller (331), calculer le paramètre et le nombre de motifs par maille.
 c) Donner les indices de Miller (hkl) correspondant à la raie R4 (h, k et l sont des nombres entiers premiers entre eux).
- 2) a) Sachant qu'une partie des atomes de silicium forme un cubique à faces centrées et en vous basant sur le nombre de motifs par maille, déterminer le type de structure (vue en cours) adoptée par le silicium.
 b) Représenter la maille en perspective et en projection sur le plan (002).
 c) Donner les coordonnées réduites des atomes de silicium situés à l'intérieur de la maille.
 d) Donner la coordinence du silicium en faisant un schéma et déterminer la distance Si-Si.

Données : $N = 6,02 \cdot 10^{23}$; $M_{\text{Si}} = 28,086$



Extrait : 1^{er} contrôle 4 Décembre 2005
 Filière SMC - Module de Chimie Minérale S3

PROBLEME:

A/ Le fer présente deux variétés allotropiques α et γ de maille cubique. A température $< 906^\circ\text{C}$ le fer α a une structure cubique centrée et à température $> 906^\circ\text{C}$ il a une structure CFC.

1/ L'une des variétés a une masse volumique $\rho = 7,98\text{g/cm}^3$. S'agit-il du fer α ou du fer γ ? On suppose que le rayon atomique est le même pour les deux variétés et il est égal à $1,24\text{\AA}$.

2/ Dessiner cette variété du fer et indiquer sur la figure les plans réticulaires : (100) ; (110) ; (200) ; (222). Quelles sont les distances réticulaires caractérisant ces quatre familles de plans. ?

3/ Ces plans peuvent diffracter les rayons X, calculer les valeurs θ des angles de Bragg. Le rayonnement utilisé a une longueur d'onde $\lambda = 1,5418\text{\AA}$.

4/ Quels sont les indices de Miller de la famille de plans contenant les rangées :

- a) [001] et [010].
- b) [001] et [110].

B/ L'oxyde ferreux cristallise dans le système cubique avec que le rapport des rayons ioniques $R = 0,588$.

1/ A quel type de structure se rattache celle de ce composé ? En déduire la coordinence des ions (faire un schéma).

2/ Calculer la masse volumique théorique.

3/ Expérimentalement on trouve que FeO a une masse volumique $\rho = 5,26\text{g/cm}^3$. La différence avec ρ théorique s'explique par un déficit de fer que l'on peut formuler par Fe_{1-x} . Calculer x .

4/ Dire comment est assurée la neutralité électrique de cet oxyde, donner la formulation correspondante.

Données : Fe = 56 N = 6,0210²³

*Extrait : Epreuve de Chimie Minérale PC2 - Juin 99
UNIVERSITE CADI AYYAD Faculté des Sciences Semlalia Marrakech*

PROBLEME:

A - L'argent (Ag) cristallise dans une structure cubique à faces centrées (cfc).

1 Représenter la maille en perspective et en projection sur le plan (110).

2 Calculer la densité de ce métal.

3 Donner les indices des rangées correspondant aux axes de symétrie d'ordre 3.

4 Quels sont les indices de Miller des plans de symétrie diagonaux ?

Données : Rayon métallique : 1,44 Å.

Masse atomique : 107,87 ; N = 6,02.10²³.

B Le cadmium (Cd) possède une structure hexagonale compacte.

1 Représenter sa maille en perspective et en projection sur le plan (002).

2 Donner les indices des rangées correspondant aux axes d'ordre 2.

3 En prenant pour rayon métallique du cadmium la valeur 1,49 Å, calculer les paramètres de la maille. Comparer ces valeurs à celles mesurées expérimentalement : a = 2,98 Å et c = 5,62 Å et conclure.

4 Donner les positions des sites tétraédriques et octaédriques de cette maille et déterminer leurs tailles.

C L'argent et le cadmium forment une solution solide de structure cfc.

1 Quelle est la nature de l'alliage obtenu ? Justifier.

2 Donner la formule chimique de l'alliage contenant 25,8 % en

masse de cadmium.

3 ♦ Dans certaines conditions de traitement, l'alliage précèdent adopte une structure cfc ordonnée. Représenter la maille en perspective et calculer son paramètre cristallin dans chacun des cas suivants :

a ♦ la maille admet tous les éléments de symétrie du système cubique

b ♦ la maille admet un seul axe d'ordre 4.

Données : Masses atomiques : Ag : 107,87 ; Cd : 112,40.

Rayons métalliques (♦) : Ag : 1,44 ; Cd : 1,49 .

*Extrait : Epreuve de Chimie Minérale PC2 - Janvier 2002
UNIVERSITE CADI AYYAD Faculté des Sciences Sémalalia Marrakech*

PROBLEME:

A - Le cuivre cristallise dans une structure cubique ♦ faces centrées (cfc) et le zinc dans une structure hexagonale compacte (hc).

1 ♦ Représenter les deux mailles en perspective et en projection sur le plan (002).

2 ♦ Sachant que les rayons métalliques sont 1,28 ♦ pour Cu et 1,33 ♦ pour Zn, calculer les paramètres cristallins des deux mailles.

3 ♦ Donner les indices de Miller des plans de symétrie parallèles ♦ la direction oz pour chacune de ces deux structures et déterminer géométriquement la distance réticulaire associée ♦ chaque famille.

B ♦ Le cuivre et le zinc forment des alliages de compositions variables. Des analyses radiocristallographiques et chimiques effectuées sur un échantillon d'un alliage montrent que ce dernier cristallise dans une structure cfc avec un paramètre de 3,67 ♦ et qu'il contient 25,55 % en masse de zinc.

1 ♦ Déterminer la formule chimique de cet alliage.

2 ♦ Calculer sa densité.

3 ♦ Quelle est la compacité de la structure de cet alliage ?

4 ♦ Représenter en perspective la maille de cet alliage et donner les coordonnées réduites des atomes dans chacun des cas suivants :

a La maille conserve tous les éléments de symétrie du système cubique.

b La maille possède un seul axe de symétrie d'ordre 4, mais aucun axe d'ordre 3.

Données : $M_{\text{Cu}} = 63,5$; $M_{\text{Zn}} = 65,4$ et $N = 6,02 \cdot 10^{23}$.

*Extrait : Epreuve de Chimie Minérale PC2 - Juin 2004
UNIVERSITE CADI AYYAD Faculté des Sciences Semlalia Marrakech*

PROBLEME:

On considère un réseau anionique formant un hexagonal compact.

1) Quel serait le type de structure (vue en cours) lorsqu'il y a occupation, par des cations dans ce réseau :

- de la totalité des sites octaédriques ?

- de la moitié des sites tétraédriques ?

2) Représenter dans chaque cas, la projection de la pseudo-maille sur le plan (001).

3) Donner la coordinence des anions et des cations, en précisant dans chaque cas le polyèdre de coordination.

*Extrait : 1^{er} contrôle Décembre 2005
Filière SMC - Module de Chimie Minérale S3
UNIVERSITE CADI AYYAD Faculté des Sciences- Semlalia Marrakech*

PROBLEME:

On considère trois composés ioniques I, II et III de formule chimique A_xB_y .

1) Le composé I, cristallise dans le système cubique avec des rayons ioniques de A et B qui sont respectivement de 0,74 et 1,84 Å.

a) Décrire le type de structure adoptée par ce composé sachant qu'elle ne possède pas d'axes de symétrie d'ordre 4. En déduire sa formule chimique.

b) Donner les éléments de symétrie de la maille de ce composé.

2) Le composé II, cristallise également dans le système cubique avec occupation du même type de sites que ceux du premier.

a) Décrire les structures possibles de ce composé sachant que sa maille possède trois axes d'ordre 4.

b) Quelle serait sa formule chimique dans le cas où la coordinence des cations A est égale à 8 ?

3) Le composé III, cristallise dans un système avec les paramètres de mailles $a=4,946$; $c=3,379$ et les coordonnées réduites suivantes :

Ion A : $(0,0,0), (1/2, 1/2, 1/2)$

Ion B : $(u, u, 0), (-u, -u, 0), (1/2-u, 1/2+u, 1/2), (1/2+u, 1/2-u, 1/2)$; $(0 < u < 0,5)$

a) Dans quels types de système et de structure cristallise ce composé ?

b) Calculer la valeur de u sachant que la distance anion-cation la plus courte est

égale à $2,133$.

c) Représenter la maille en perspective et en projection sur le plan (001).

d) Déterminer le nombre de motifs par maille. En déduire les valeurs de x et y .

e) Identifier A et B, sachant que la densité du composé III est égale à $9,630$.

Elément	O	F	Ti	Mn	Sn	Pb
Masse atomique	15,999	18,998	47,90	59,938	118,69	207,19

Extrait : 1^{er} contrôle Décembre 2005

Filière SMC - Module de Chimie Minérale S3

UNIVERSITE CADI AYYAD Faculté des Sciences Sémalia Marrakech

PROBLEME:

Le phosphure d'aluminium AlP cristallise dans le système cubique.

1) Quelles seraient les structures vues en cours envisageables pour AlP ?

2) L'analyse d'un échantillon de AlP par diffraction des rayons X, en utilisant une anti-cathode de cuivre de longueur d'onde 1,5406 donne une réflexion $2\theta = 88,25^\circ$ pour la famille des plans réticulaires (422).

a) Calculer la distance réticulaire correspondant à cette famille de plans et en déduire le paramètre de la maille.

b) Sachant que la densité de ce composé est égale 2,418, déterminer le nombre de motifs par maille. Déduire le mode de réseau.

c) Quelles seraient, dans ce cas, les structures possibles pour ce composé ?

d) Etablir dans chaque cas, l'expression de la distance aluminium phosphore, en fonction du paramètre a.

3) L'étude par diffraction des rayons X a montré que la distance Al-P est égale à 2,35.

a) Préciser dans ce cas la structure réellement adoptée par AlP.

b) Représenter la maille de AlP, en perspective et en projection sur le plan (002).

c) Quel est le polyèdre formé par les atomes de phosphore ?

d) Donner les axes de symétrie de cette maille.

Données: $M(\text{Al}) = 27$; $M(\text{P}) = 31$; $N = 6,02 \cdot 10^{23}$

Extrait : contrôle rattrapage Février 2005

Filière SMC - Module de Chimie Minérale S3

UNIVERSITE CADI AYYAD Faculté des Sciences Semlalia Marrakech

PROBLEME:

L'oxyde de cadmium CdO cristallise dans le système cubique.

1 Sachant que sa densité est 8,18 et son paramètre cristallin est 4,69, quelles sont les structures envisageables pour cet oxyde.

2 Donner pour chacune de ces structures la relation entre le paramètre cristallin et les rayons ioniques.

3 Déduire la structure réelle sachant que les rayons ioniques sont 1,03 et 1,32 respectivement pour les ions Cd^{2+} et O^{2-} . Ce résultat est

♦ il en accord avec la structure prévue ♦ partir des conditions géométriques de stabilité ? Justifier.

4 ♦ a - Donner l'expression de la compacité dans le cas de la structure adoptée par l'oxyde CdO en fonction du rapport des rayons ioniques (on supposera que le sous - réseau anionique est compact).

b ♦ Quelle serait la valeur de la compacité pour ce type de structure dans le cas d'un remplissage critique limite.

c ♦ Calculer la compacité de CdO et interpréter la valeur obtenue.

5 ♦ Un échantillon de CdO est analysé à l'aide d'un rayonnement X de longueur d'onde $\lambda = 1,5418$ Å. Pour quelle valeur de θ , la famille de plans réticulaires (110) diffracterait-elle ?

Données : Masses atomiques : Cd : 112,40 ; O : 16.

Nombre d'Avogadro $6,02 \cdot 10^{23}$.

*Extrait : Epreuve de Chimie Minérale PC2 - Janvier 2002
UNIVERSITE CADI AYYAD Faculté des Sciences Sémalia Marrakech*

PROBLEME:

A ♦ Le titane présente deux variétés allotropiques, l'une hexagonale compacte (α) et l'autre cubique centrée (β).

Dans le cas de la variété β :

- 1 - Représenter la maille en projection sur le plan (002) et donner ses éléments de symétrie
- 2 - Calculer le paramètre cristallin a sachant que la densité est égale à $4,43$ ($M_{\text{Ti}} = 47,9$; $N = 6,02 \cdot 10^{23}$).
- 3 - Dessiner les plans d'indices (101), (210) et (003) et préciser s'ils sont réticulaires.
- 4 ♦ Déterminer en degrés les valeurs de θ pour lesquelles il y aurait diffraction des rayons X par les plans réticulaires ($\lambda = 1,79$ Å).

B ♦ Le titane peut se combiner à l'oxygène pour former les oxydes TiO, Ti₂O₃ et TiO₂.

1 ♦ Classer, en justifiant votre réponse, ces oxydes selon le caractère ionique de la liaison Ti-O.

2 ♦ A partir de ce classement, déduire comment varie l'électronégativité d'un élément avec son degré d'oxydation.

3 ♦ Dans le cas de TiO, l'analyse par diffraction des rayons X montre une symétrie cubique et un paramètre cristallin de 4,2 Å.

a ♦ Quelles sont les structures envisageables pour TiO

b ♦ Quelle est la structure réelle sachant que la distance Ti-O est égale à 2,1 Å ? Justifier.

c - Calculer l'énergie réticulaire de TiO en utilisant la relation de Born-Landé.

$$\frac{z^+ z^- N K e^2}{r_0}$$

On rappelle : $E_r = - \frac{z^+ z^- N K e^2}{r_0}$.

$K = 1,31 \cdot 10^{10} \text{ MKSA}$; $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $N = 6,02 \cdot 10^{23}$; $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$.

d ♦ A l'aide des données suivantes, en déduire l'enthalpie de formation de TiO.

Enthalpie de sublimation de Ti $\Delta H = 113 \text{ kcal/mol}$

Enthalpie de dissociation de O_2 $\Delta H = 118 \text{ kcal/mol}$

Potentils de 1^{re} et 2^{me} ionisation de Ti : $\Delta H = 157$ et 313

kcal/mol.



$\Delta H = 156 \text{ kcal/mol}$.

e ♦ Interpréter le résultat obtenu sachant que l'enthalpie de formation expérimentale de TiO est -125 kcal/mol.

4 ♦ L'oxyde TiO est en fait non stoechiométrique dans un large domaine de compositions.

a - En admettant que la non stoechiométrie ne porte que sur un seul sous réseau, quelles sont les formules brutes que l'on peut attribuer à l'oxyde de composition massique en oxygène 27,03 % ?

b ♦ Déduire le défaut existant réellement sachant que la densité mesurée pour ce même oxyde est égale à 5,327 et que le paramètre cristallin reste invariant. ($M_O = 16$).

c - Montrer dans ces conditions comment la neutralité électrique est conservée et écrire la formule explicite.

Extrait : Epreuve de Chimie Minérale PC2 - Juin 2002

PROBLEME:

La structure du sulfure de sodium est caractérisée par un réseau cubique à faces centrées des ions sulfure, de paramètre $a = 6,52 \text{ \AA}$. les ions sodium occupent la totalité des sites tétraédriques.

- 1/ Représenter la maille de ce composé. A quelle structure, vue en cours, se rattache-t-elle ?
- 2/ Donner une projection de la structure sur le plan (002).
- 3/ Rappeler la définition de l'énergie réticulaire et calculer celle du sulfure de sodium à 298K en utilisant le cycle de Born-Haber.

Données :

Enthalpie d'ionisation de Na	$\Delta H_{\text{ion}} =$
+494kJ/mole	
Enthalpie de sublimation de Na	$\Delta H_{\text{sub}} =$
+108,8kJ/mole	
Affinité électronique de S(g) :	$AE = -$
200kJ/mole	
Affinité électronique de S ⁻ (g) :	$AE =$
+590kJ/mole	
Enthalpie de dissociation de S ₂ (g) :	$\Delta H_{\text{diss}} =$
435kJ/mole	
Enthalpie de formation de Na ₂ S	$\Delta H_f = -$
362kJ/mole	

Extrait : Epreuve de Chimie Minérale PC2 - Juin 99